

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 649 699

21 N° d'enregistrement national :

89 09742

51 Int Cl⁵ : C 07 D 239/52, 413/12, 413/14; C 07 C 59/84,
229/34, 237/16; A 01 N 43/54 // (C 07 D 413/12,
239:24, 295:182) (C 07 D 413/14, 239:24, 295:12) (C 07
D 295:182).

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 13 juillet 1989.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 3 du 18 janvier 1991.

60 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

71 Demandeur(s) : RHONE POULENC AGROCHIMIE. — FR.

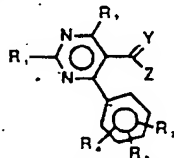
72 Inventeur(s) : Philippe Dellis ; Régis Pépin.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : François Chrétien, Rhône Poulenc Agro-
chimie.

54 4-phényl pyrimidine fongicides.

57 Dérivés de pyrimidines.
Ils sont de formule



R₁ = alcoyle, alcoxy, alcoylthio, phényle, phénoxy, phényl-
thio, reste hétérocycle, NR₅, R₆.

R₂ à R₄ = H, hal, NO₂, NH₂, alcoyle, alcoxy.

R₇ = H, hal, alcoxy, alcoyl, alcoylthio,

Y = O, S.

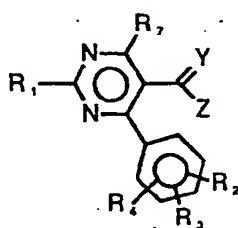
Z = OW avec W = H, alcoyle, alcoxy ou NR₅, R₆.

— utilisables comme intermédiaires et/ou fongicides en
agriculture.

FR 2 649 699 - A1

L'invention a pour objet de nouveaux dérivés pyrimidiniques, leurs préparations, leur intermédiaires et leur préparation ainsi que l'utilisation des dérivés pour la protection des plantes contre les maladies fongiques.

Les nouveaux dérivés selon l'invention sont de formule :



I

15 - R₁ est

- un groupe alcoyle, halogéno-alcoyle, alcoxy ou alcoylthio chacun contenant de 1 à 8 atomes de carbone,

20 - un groupe phényle, phénoxy, benzyle, benzyloxy, benzyl-thio, chacun pouvant porter sur le noyau 1 à 5 substituants choisis dans le groupe comprenant un atome d'halogène, un groupe nitro, amino, cyano, un radical alcoyle ou alcoxy chacun de 1 à 3 atomes de carbone et pouvant être

25 halogéné, un radical amido monosubstitué par un alcoyle de 1 à 3 atomes de carbone,

30 - un reste hétérocyclique, saturé ou non, contenant de 4 à 7 chaînons, dont 1 à 3 hétéroatomes pouvant être des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, ce reste pouvant porter au moins un substituant choisi dans le groupe comprenant un atome d'halogène, un groupe oxo, un

radical alcoyle ou alcoxy chacun de 1 à 4 atomes de carbone,

5 - un groupe alcoyle (de 1 à 4 atomes de carbone) ou benzyl-sulfoxyde ou sulfones,

- ou un groupe NR_5R_6 , dans lequel R_5 et R_6 identiques ou différents est un atome d'hydrogène, un alcoyle ou alcoxy-alcoyle chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un phényle ou 10 benzyle, chacun pouvant porter sur le noyau 1 à 5 substituants choisis dans le groupe comprenant un atome d'halogène un groupe nitro, amino, cyano, un radical alcoyle ou alcoxy chacun de 1 à 3 15 atomes de carbone et pouvant être halogéné, un radical amido monosubstitué par un alcoyle de 1 à 3 atomes de carbone,

ou encore pouvant former, avec l'atome d'azote 20 qui les porte, un reste hétérocyclique, saturé ou non, contenant de 4 à 7 chaînons, dont 1 à 3 hétéroatomes pouvant être des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, ce reste pouvant porter au moins un substituant choisi dans le groupe 25 comprenant un atome d'halogène, un groupe oxo, un radical alcoyle ou alcoxy chacun de 1 à 4 atomes de carbone,

- R_2 , R_3 , R_4 identiques ou différents sont un 30 atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe nitro, amino éventuellement substitué par au moins un alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, cyano, hydroxy, un radical alcoyle ou alcoxy ou alcoylthio de 1 à 4 atomes de carbone,

éventuellement halogéné ou hydroxylé, un groupe phényle, phénoxy ou phénylthio ou benzyle chacun étant éventuellement substitué sur le noyau phényle par au moins un atome d'halogène et/ou un radical alcoyl ou alcoxy de 1 à 6 atomes de carbone, ou un groupe acylamido dont la partie alcoyle contient de 1 à 4 atomes de carbone et peut être substitué par au moins un atome d'halogène, ou un groupe benzoylamido dont le noyau phényle peut être substitué par au moins un atome d'halogène et/ou un radical alcoyle, alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe sulfamoylamino éventuellement substitué par au moins un radical alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone.

- R₇ est un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alcoxy, alcoyl de 1 à 3 atomes de carbone, alcoylthio.

20

- Y représente un atome d'oxygène ou de soufre

- Z est

* un groupe OW dans lequel W est un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle ou alcoxy chacun de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène et/ou un groupe hydroxy, ou

25

* un groupe NR₅R₆, dans lequel R₅ et R₆, identiques ou différents, sont un atome d'hydrogène, un alcoyle ou alcoxy alcoyle chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un phényle ou benzyle chacun pouvant porter sur le noyau 1 à 5 substituants choisis dans le

30

groupe comprenant un atome d'halogène un
groupe nitro, amino, cyano, un radical
alcoyle ou alcoxy chacun de 1 à 3 atomes de
carbone et pouvant être halogéné, un radical
5 amido monosubstitué par un alcoyle de 1 à 3
atomes de carbone, ou encore pouvant former,
avec l'atome d'azote qui les porte, un reste
hétérocyclique, saturé ou non, contenant de
4 à 7 atomes de carbone, dont 1 à 3 peuvent
10 être des atomes d'oxygène, de soufre ou
d'azote, ce reste pouvant porter au moins un
substituant choisi dans le groupe comprenant
un atome d'halogène, un groupe oxo, un
radical alcoyle ou alcoxy chacun de 1 à 4
15 atomes de carbone.

Une sous-famille de dérivés préférés est de formule I
dans laquelle Y est un atome d'oxygène.

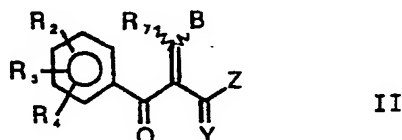
Une autre sous-famille de dérivés préférés est de
formule I dans laquelle W est un atome d'hydrogène ou
20 un alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone.

Une autre sous-famille de dérivés préférés est de
formule I dans laquelle W est un groupe NR_5R_6 dans
lequel R_5 et R_6 , identiques ou différents, peuvent
être chacun un atome d'hydrogène, un alcoyle ou
25 alcoxy alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone ou forment
avec l'atome d'azote qui les portent, un groupe
morpholino.

Les dérivés selon l'invention sont particulièrement
30 intéressants comme intermédiaires et en raison de
leurs remarquables propriétés fongicides, notamment
en agriculture ainsi que comme intermédiaires pour la
synthèse de dérivés notamment d'autres dérivés de
formule I.

Les dérivés selon l'invention peuvent être préparés selon plusieurs procédés en soi connus (cf. J. Breaux et al) J. Het. Chem. 1981 n° 18 p 183.

Selon un premier procédé, on fait réagir une énone de formule II :



dans laquelle R₂, R₃, R₄, R₇ Y et Z ont la même signification que précédemment et B est un groupe dialcoylamino ou alcoxy, chaque partie alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, avec une amidine de formule III ou un de ses sels de formule III' :



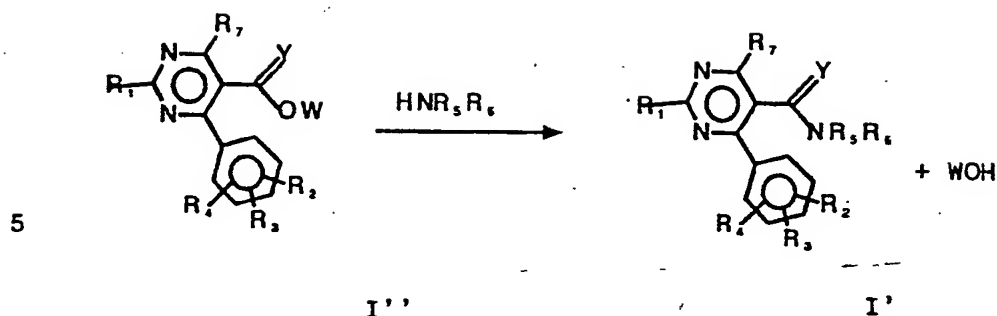
dans lesquelles R₁ a la même signification que précédemment, en présence d'un solvant en milieu basique.

Cette réaction s'effectue avantageusement en solvant organique en particulier alcoolique par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol, en présence de l'alcoolate correspondant ou d'une base organique

5 telle qu'une amine de préférence tertiaire ou d'une base minérale telle qu'un hydroxyde, carbonate ou hydrogénocarbonate, d'un métal alcalin ou alcalino-terreux tel que par exemple sodium, potassium ou calcium.

La réaction peut également être effectuée dans l'eau en présence des bases minérales citées ci-dessus.

10 Dans le cas des dérivés de formule I', c'est à dire des dérivés de formule I, dans laquelle Z est un groupe NR_5R_6 tel que défini ci-dessus, on fait réagir un dérivé de formule I'', c'est à dire un dérivé de formule I, dans laquelle Z est un groupe OW tel que défini ci-dessus, avec un amine de formule HNR_5R_6
15 selon le schéma :



10 Lorsque, dans la formule I', W est un atome d'hydrogène, ces dérivés doivent d'abord subir une activation de la fonction acide par un agent tel que le dicyclohexylcarbodiimide, le diimidazole

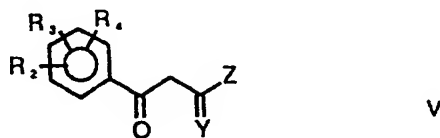
15 carbonyle, le chloroformate d'éthyle, l'anhydride trifluoroacétique ou le chlorure de thionyle avant traitement par l'amine HNR_5R_6 .

A partir des dérivés de formule I', il est possible de préparer d'autres dérivés de formule I' par les techniques classiques d'aménagement fonctionnel de la

20 chimie organique.

Les dérivés de formule II peuvent être préparés selon un procédé, dans lequel on fait réagir un dérivé de

25 formule V :



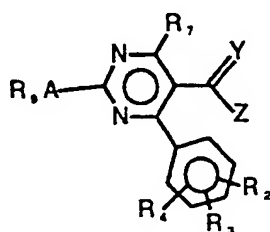
25

30 dans laquelle R_2 , R_3 , R_4 , Y et Z ont les mêmes significations que précédemment, avec un dérivé de formule VI



dans laquelle R_7 , et B ont les mêmes significations
que ci-dessus et R_6 est un radical alcoyle de 1 à 4
atomes de carbone.

Selon un second procédé de préparation des dérivés de
formule I, dans le cas où R_1 est un groupe R_{10} Y, on
fait réagir un dérivé de formule VII



VII

c'est à dire un dérivé de formule I dans laquelle
 R_2 à R_4 , R_7 , Y et Z ont les significations indiquées
ci-dessus, R_1 étant un groupe R_9 -A dans lequel A est
un groupe sulfonyle et R_9 est un alcoyle de 1 à 4
atomes de carbone ou un groupe benzyle, avec un
dérivé de formule E-H dans lequel E est un groupe R_{10}
Y ou NR_5R_6 dans lequel Y, R_1 , R_5 et R_6 ont les
significations indiquées ci-dessus et R_{10} est un
alcoyle de 1 à 8 atomes de carbone, un radical
phényle, benzyle chacun pouvant porter sur le noyau 1
à 5 substituants choisis dans le groupe comprenant un
atome d'halogène un groupe nitro, amino, cyano, un
radical alcoyle ou alcoxy chacun de 1 à 3 atomes de
carbone et pouvant être halogéné, un radical amido
monosubstitué par un alcoyle de 1 à 3 atomes de
carbone, un reste hétérocyclique, saturé ou non,
contenant de 4 à 7 chaînons, dont 1 à 3 hétéroatomes
pouvant être des atomes d'oxygène, de soufre ou
d'azote, ce reste pouvant porter au moins un
substituant choisi dans le groupe comprenant un atome

d'halogène, un groupe oxo, un radical alcoyle ou alcoxy chacun de 1 à 4 atomes de carbone.

Cette réaction s'effectue en milieu solvant et alcalin avantageusement en solvant protique ou

5 aprotique, en présence d'une base organique ou minérale telle que les hydroxydes, carbonates ou hydrogénocarbonates, des métaux alcalins et alcalino-terreux tels que par exemple sodium, potassium ou calcium. On peut également utiliser un catalyseur tel
10 qu'un catalyseur de transfert de phase comme par exemple la tris (dioxo -3,6 heptyl) amine.

Les dérivés de formule VIIa peuvent être préparés par oxydation d'un dérivé correspondant de formule VIIb, c'est à dire un dérivé de formule I dans laquelle R₁
15 est un groupe -S-R₂, au moyen d'un agent oxydant comme par exemple l'eau oxygénée ou des peracides tels que l'acide peracétique, l'acide métachloroperoxybenzoïque ou le perphthalate de magnésium.

20 Les dérivés selon l'invention peuvent encore être préparés par des méthodes en soi connues de synthèse de dérivés pyrimidiniques par exemple celles décrites dans Heterocyclic compounds, D. J. BROWN, Interscience Publishers 1, 62 p 31 à 110.

25 Les exemples suivants illustrent la préparation de dérivés selon l'invention, leurs caractéristiques physicochimiques ainsi que leurs propriétés fongicides.

La structure des dérivés décrits a été confirmée par
30 spectrographie RMN.

EXEMPLE 1 : (Diméthoxy-3,4-phényl)-3 oxo-3
(diméthylaminométhylène)-2 propionate d'éthyle
(composé n°1) :

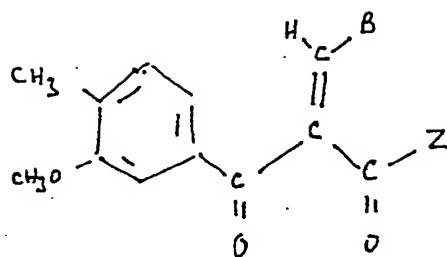
On place dans un réacteur 20 gr de diméthoxy-3,4-benzoyl-acétate d'éthyle, 80 ml de toluène et 20 gr de diméthylformamide-diméthylacétal. On chauffe à reflux pendant 2 heures et laisse une nuit à température ambiante. On évapore le solvant et l'excès de réactif. Le produit peut être purifié si on le désire par passage sur silice (éluant : acétate d'éthyle). On obtient un miel jaune avec 94 % de rendement.

EXEMPLE 2 : (diméthoxy 3,4-phényl)-1 diméthylamino-3 morpholinocarbonyle-2 propènone (composé n°2) :

Dans un réacteur, on charge 20 gr de diméthoxy-3,4 benzoyl-acétomorpholide, 28 gr de diméthylformamide diméthylacétal et 20 ml de diméthylformamide. On chauffe 7 heures à 60°C et on laisse une nuit à température ambiante. On verse dans l'eau et filtre le précipité obtenu.

On obtient de cette façon un solide jaune fondant à 156,8°C avec 84 % de rendement.

EXEMPLE 3 : En opérant comme aux exemples 1 et 2, mais en faisant des intermédiaires convenablement substitués, on a obtenu les dérivés de formule ci-dessous, dont les substituants et les caractéristiques physico-chimiques sont indiqués dans le tableau suivant (tableau A) :



5

10

Composé n°	Procédé selon exemple n°	B	Z	Caractéri- stiques
3	2	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃)(C ₂ H ₅)	miel
4	2	N(CH ₃) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	miel

15

EXEMPLE 4 : Carbéthoxy-5 (chloro-4-phényl)-2

(diméthoxy-3,4-phényl)-4 pyrimidine (composé n°5) :

Dans un réacteur on place 20 ml d'éthanol absolu et 0,3 gr de sodium. Après dissolution, on ajoute 3,7 gr d'hydroiodure de chloro-4 benzamidine. On chauffe à reflux une heure et ajoute 4,06 gr de l'énaminone synthétisée dans l'exemple 1. On chauffe à reflux pendant 2,5 heures, évapore le solvant, lave le précipité obtenu à l'eau et sèche. On obtient 4,2 gr de solide blanc fondant à 115,4 °C.

20

25

EXEMPLE 5 : Carboxy-5 (Chloro-4 phényl)-2 (diméthoxy-3,4 phényl)-2 pyrimidine (composé n°6) :

Le produit obtenu dans l'exemple 4 (3,3 gr) est dissout dans 100 ml d'éthanol et traité par 2 ml de soude 10N. On chauffe le mélange 1 hr à 80°C et évapore. On reprend le résidu dans l'eau et acidifie par HCl. On obtient un précipité jaune que l'on filtre et lave à l'eau.

30

Rendement 95 % - Fusion : 258,1 °C.

EXEMPLE 6 : (Chloro-4-phényl)-2 (diméthoxy-3,4-phényl)-4 morpholinocarbonyl-5 pyrimidine (composé n°7) :

On chauffe 1,5 gr de l'acide obtenu dans l'exemple 5
5 avec 35 ml de chlorure de thionyle à 75°C pendant 1,5
hr. On concentre et rajoute du dichlorométhane et
évacue de nouveau pour éliminer complètement le
réactif en excès. On obtient de cette façon un solide
orange.
10 Ce chlorure d'acide est dissout dans 100 ml d'éther
éthylique et refroidi à 0°C. On ajoute goutte à
goutte une solution de 0,9 gr de morpholine et de 0,4
gr de pyridine dans 40 ml d'éther. Après l'addition
on agite 1,5 h à température ambiante. On verse dans
15 l'eau et extrait à l'éther. Sèche sur sulfate de
magnésium et concentre. Après recristallisation dans
l'éther on obtient 1 gr de solide fondant à 168°C.
(rendement 48 %).

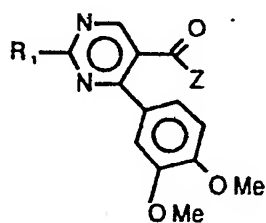
20 EXEMPLE 7 : (dichloro-3,4-phényl)-2(diméthoxy-3,4-phényl)-4 morpholinocarbonyl-5 pyrimidine.

Dans un réacteur, on place 10 ml d'éthanol absolu et
0,1 g de sodium. On agite jusqu'à dissolution et
ajoute 1,35 g de benzènesulfonate de dichloro-3,4
25 benzamidine. On chauffe à 60°C pendant 30 minutes et
ajoute l'énaminone préparée suivant l'exemple 2 et 15
ml d'éthanol absolu. On chauffe 5 heures à reflux, on
filtre et lave le précipité à l'éthanol froid et à
l'heptane. On sèche. On obtient un solide fondant à
30 181°C (83 % de rendement).

EXEMPLE 8 :

En opérant respectivement comme aux exemples 4 à 7
mais en partant d'intermédiaires convenablement

substitués, on a obtenu les dérivés de formule ci-dessous, dont les substituants et les caractéristiques physicochimiques sont indiquées dans le tableau ci-dessous (tableau B)



	Composé N°	Procédé de l'ex- emple N°	R ₁	Z	caractéris- tiques
5					
	8	4	nitro-3 phényle	OC ₂ H ₅	PF = 141°C
	9	5	"	OH	PF = 226°C
	10	6	"	morpholino	
10	11	4	phényle	OC ₂ H ₅	PF = 98°C
	12	5	"	OH	PF = 215°C
	13	6	"	morpholino	PF = 172°C
	14	6	"	N(CH ₃)(C ₂ H ₅)	PF = 100°C
	15	6	"	N(CH ₃)(CH ₃ OC ₂ H ₅)	huile orange
15	5	4	chloro-4 phényle	OC ₂ H ₅	PF = 115°C
	7	6	"	morpholino	PF = 168°C
	16	4	dichloro-3,4 phényle	OC ₂ H ₅	PF = 74°C
20	17	5	"	OH	PF = 267°C
	18	7	"	morpholino	PF = 181°C
	19	6	"	N(C ₂ H ₅) ₂	PF = 122°C
	20	6	"	N(CH ₃)(C ₂ H ₅)	PF = 146°C
25	21	4	méthyl thio	OC ₂ H ₅	F = 81°C
	22	6	"	morpholino	F = 151°C
	23	4	CF ₃ -3 phényle	OC ₂ H ₅	huile
	24	7	"	morpholino	PF = 149°C
	25	5	CF ₃ -3 phényl	OH	PF = 162°C
30	26	7	Bromo-4 phényle	morpholino	PF = 169°C
	27	6	CF ₃ -3 phényle	N(CH ₃)(C ₂ H ₅)	miel
	28	6	"	N(C ₂ H ₅) ₂	PF = 98°C
	29	7	Bromo-4-phényle	N(C ₂ H ₅) ₂	
35	30	7	Chloro-4-benzyle	morpholino	

EXEMPLE 9 : (diméthoxy-3,4-phényl)-4 méthylthio-2 morpholinocarbonyl-5 pyrimidine (composé n° 22) :

Dans un réacteur on dissout 6,6 gr de KOH dans 60 ml d'eau, on ajoute ensuite 16,3 gr de sulfate de S-
5 méthyl isothiourée et tout de suite après 13,6 gr de l'énaminone synthétisée dans l'exemple 2.

Un précipité se forme après reflux de 1,5 heure. On filtre, lave à l'eau et sèche le solide obtenu avec 58 % de rendement. Fusion : 151°C.

10

EXEMPLE 10 : (diméthoxy-3,4-phényl)-4 méthylsulfo-2 morpholinocarbonyl-5 pyrimidine (composé n° 31):

Dans 10 ml de dichlorométhane, on dissout 9,5 gr de la pyrimidine obtenue dans l'exemple 8 et à la
15 température de 0°C, on ajoute par portions 11 gr d'acide métachloroperoxybenzoïque. On laisse agiter 2,5 hr à température ambiante. On détruit l'excès de peracide au bisulfite de sodium et lave ensuite la solution au bicarbonate. On lave à l'eau et sèche au
20 sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant, on obtient 9,9 gr de solide blanc fondant à 77°C.

EXEMPLE 11 (diméthoxy-3,4 phényl)-4 (méthyl-4 phénoxy)-2 morpholinocarbonyl-5 pyrimidine (composé
25 n° 32) :

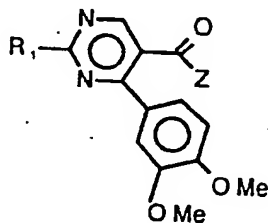
Dans un réacteur, on place 10 ml d'acétonitrile, 0,5 gr de carbonate de potassium, 2,7 gr de paracrésol et 1 gr de la pyrimidine obtenue dans l'exemple 9, ainsi
30 que 3 gouttes de TDA-1 tris (dioxo 3,6 heptyl)amine comme catalyseur.

On chauffe 1 heure à 65°C et évapore le solvant. On

reprend à l'eau et extrait à l'éther. Sècher sur MgSO₄ et évaporer. On obtient un solide blanc avec 75 % de rendement fondant à 152°C.

EXEMPLE 12

5 En opérant respectivement comme aux exemples 9 à 11
mais en partant d'intermédiaires convenablement
substitués, on a obtenu les dérivés de formule ci-
dessous, dont les substituants particuliers et les
caractéristiques physico-chimiques figurent dans le
10 tableau suivant :



5	Composé	Procédé	R ₁	Z	caractéris-
	N°	de l'ex-			tiques
		emple N°			
10	33	9	benzylthio-	morpholino	PF = -53°C
	34	9	chloro-4 benzylthio	morpholino	PF = 134°C
	21	9	méthyl thio	OC ₂ H ₅	F = 81°C
	35	9	chloro-4 phénylthio	morpholino	F = 147°C
	36	9 + 10 + 11	chloro-4 phénoxy	"	PF = 174°C
15	37	"	bromo-4 phénoxy	"	PF = 170°C
	38	"	fluoro-4 phénoxy	"	PF = 189°C
	39	"	méthyl-2 phénoxy	"	PF = 136°C
	40	"	chloro-4 phényle 3	"	PF = 176°C
			phénoxy		
20	41	"	CF ₃ -4 phénoxy	"	PF = 152°C
	42	"	CH ₃ -4 phénoxy	"	PF = 54°C
	43	"	chloro-2 phénylthio	"	PF = 179°C
	44	"	chloro-3 phénylthio	"	PF = 58°C
	45	"	bromo-2 phénylthio	"	PF = 169°C
25	46	"	bromo-4 phénylthio	"	PF = 158°C
	47	"	fluoro-3 phénylthio	"	PF = 67°C
	48	"	fluoro-4 phénylthio	"	PF = 116°C
	49	"	dichloro 3,4 phényl	"	PF = 135°C
			thio		
30	50	"	dichloro 2,6 phényl	"	PF = 187°C
			thio		
	51	"	ethoxy	"	PF = 187°C

5	Composé	Procédé	R ₁	Z	caractéris-
	N°	de l'ex- emple N°			tiques
10	52	9 +10 +11	anilino	morpholino	PF = 210°C
	53	"	chloro-4 anilino	morpholino	PF = 184°C
	54	"	dichloro-3,4 anilino	"	PF = 152°C
	55	"	chloro-2 bromo-4 anilino	"	PF = 122°C
	56	"	chloro-3, fluoro-4 anilino	"	PF = 178°C
	57	"	pipéridino	"	

20.

25

30

35

EXEMPLE 13 : Test in vivo en serre sur mildiou de la vigne (*Plasmopara viticola*).

- Des boutures de vigne (*Vitis vinifera*), de variété Chardonnay, sont cultivées dans des godets. Lorsque
- 5 ces plants sont âgés de 2 mois (stade 8 à 10 feuilles, hauteur 20 à 30 cm), ils sont traités par pulvérisation au moyen d'une suspension ou solution aqueuse de la matière à tester, à la concentration
- 10 désirée et contenant un condensat de monooléate de sorbitan et de 20 molécules d'oxyde d'éthylène à concurrence de la moitié de la concentration en matière active. Chaque plant de vigne reçoit environ
- 15 5 ml de la solution ou dispersion. Pour chaque traitement est effectué sur deux plants. Des plants utilisés comme témoins sont traités par une solution ne contenant pas de matière active, mais contenant le même condensat de monooléate de sorbitan et d'oxyde
- 20 d'éthylène à concentration identique. Après séchage pendant 24 heures, on contamine chaque plant par pulvérisation au moyen d'une suspension aqueuse de spores de *Plasmopara viticola*, responsable
- 25 du mildiou de la vigne, à raison d'environ 5 ml/plant (soit environ 5×10^5 spores par plant). Après cette contamination, les plants de vigne sont mis en incubation pendant deux jours à 18°C environ en atmosphère saturée d'humidité, puis pendant cinq
- 30 jours à 20-22°C environ sous 90-100 % d'humidité relative. Sept jours après la contamination, on compare les résultats obtenus dans le cas des plants traités par la matière active à tester à ceux obtenus dans le cas des plants utilisés comme témoin.

Dans ces conditions, on a observé que, à la dose de 330 ppm (0,33 g/l) les composés 7, 13 à 15, 19, 20, 22, 24, 32 à 42, 44, 49, 51, 57 entraînaient au moins 80 % d'inhibition du développement du champignon.

5

EXEMPLE 14 : Test in vivo en serré sur mildiou de la tomate (*Phytophthora infestans*)

Des plants de tomate (*Lycopersicon esculentum*), de variété Marmande, sont cultivés dans des godets.

10

Lorsque ces plants sont âgés d'un mois (stade 5 à 6 feuilles, hauteur 12 à 15 cm), ils sont traités par pulvérisation au moyen d'une suspension ou solution aqueuse de la matière à tester, à la concentration désirée et contenant un condensat de monooléate de sorbitan et de 20 molécules d'oxyde d'éthylène à concurrence de la moitié de la concentration en matière active. Chaque plant de tomate reçoit environ 5 ml de la solution ou dispersion. Pour chaque concentration de matière active à tester, le traitement est effectué sur deux plants. Des plants utilisés comme témoins sont traités par une solution ne contenant pas de matière active, mais contenant le même condensat de monooléate de sorbitan et d'oxyde d'éthylène à concentration identique.

15

20

25

30

Après séchage pendant 24 heures, on contamine chaque plant par pulvérisation au moyen d'une suspension aqueuse de spores de *Phytophthora infestans*, responsable du mildiou de la tomate, à raison d'environ 5 ml/plant (soit environ $5 \cdot 10^5$ spores par plant).

Après cette contamination, les plants de tomate sont mis en incubation pendant deux jours à 15°C environ en atmosphère saturée d'humidité, puis pendant cinq

jours à 17°C environ sous 70 % à 90 % d'humidité relative.

5 Sept jours après la contamination, on compare les résultats obtenus dans le cas des plants traités par la matière active à tester à ceux dans le cas des plants utilisés comme témoins.

10 Dans ces conditions, on a observé que, à la dose de 1000 ppm (1 g/l) les composés 7, 13 à 15, 22, 33, 34, 39, 42, 44, 57 entraînaient au moins 80 % d'inhibition du développement du champignon.

Ces exemples illustrent bien les propriétés fongicides des composés selon l'invention. Ceux-ci peuvent en effet être utilisés comme matières actives fongicides, en particulier pour la lutte contre les maladies fongiques des plantes notamment celles dues aux champignons pathogènes notamment ceux de la classe des oomycètes du type Phytophthora sp par exemple Phytophthora infestans (mildiou de la pomme de terre ou de la tomate), Phytophthora citrophthora, Phytophthora capsici, Phytophthora cactorum, Phytophthora palmivora, Phytophthora cinnamomi, Phytophthora megasperma, Phytophthora parasitica, Peronospora sp (notamment mildiou du tabac), Plasmopara sp notamment Plasmopara viticola (mildiou de la vigne) et Plasmopara halstedii (mildiou du tournesol), Pseudoperonospora sp (notamment mildiou des cucurbitacées et du houblon). Ils s'appliquent avantageusement à des doses de 0,01 à 5 kg/ha, et plus spécifiquement de 0,02 à 2 kg/ha environ.

25
30

Pour leur emploi pratique, les composés selon l'invention sont rarement utilisés seuls. Le plus souvent ils font partie de compositions. Ces

compositions, utilisables pour la protection des végétaux contre les maladies fongiques, ou dans les compositions régulatrices de la croissance des plantes, contiennent comme matière active au moins un composé selon l'invention tel que décrit précédemment en association avec les supports solides ou liquides inertes, acceptables en agriculture et/ou les agents tensio-actifs compatibles avec la matière active, également acceptables en agriculture. En particulier sont utilisables les supports inertes et usuels et les agents tensio-actifs usuels.

Par le terme "support", dans le présent exposé, on désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est associée pour faciliter son application sur la plante, sur des graines ou sur le sol. Ce support est donc généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture, notamment sur la plante traitée. Le support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides, etc...) ou liquide (eau, alcools, cétones, fractions de pétrole, hydrocarbures aromatiques ou paraffiniques, hydrocarbures chlorés, gaz.

L'agent tensioactif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique. On peut citer par exemple des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphthalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses, des phénols substitués (notamment des alkylphénols ou des arylphénols), des sels d'esters d'acides

sulfosucciniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthyles. La présence d'au moins un agent tensioactif est
5 généralement indispensable lorsque la matière active et/ou le support inerte ne sont pas solubles dans l'eau et que l'agent vecteur de l'application est l'eau.

10 Les compositions utilisées dans l'invention peuvent être sous des formes assez diverses, fluides, liquides, ou solides.

Comme formes de compositions fluides, ou liquides, on peut citer notamment les concentrés émulsionnables, les émulsions, les suspensions
15 aqueuses concentrées, les pâtes, les solutions, en particulier les concentrés solubles dans l'eau, les solutions concentrées dans un milieu organique, (solution ULV) et les aérosols.

20 Les concentrés émulsionnables ou solubles comprennent le plus souvent 10 à 80 % de matière active, les émulsions ou solutions prêtes à l'application contenant, quant à elles, 0,001 à 20 % de matière active. En plus de la matière active et du solvant, les concentrés émulsionnables peuvent
25 contenir, quand c'est nécessaire, un co-solvant approprié et de 2 à 20 % d'additifs appropriés, comme des stabilisants, des agents de pénétration, des inhibiteurs de corrosion, des colorants, des adhésifs.

30 A partir de ces concentrés, on peut obtenir par dilution avec de l'eau des émulsions de toute concentration désirée, qui conviennent particulièrement à l'application sur les cultures.

A titre d'exemples, voici la composition de quelques concentrés émulsionnables :

Exemples CE 1

- matière active (composé n° 7)..... 250 g/l
- 5 - huile végétale époxydée..... 25 g/l
- mélange de sulfonate d'alcoylaryle et
d'éther de polyglycol et d'alcools gras. 100 g/l
- diméthylformamide..... 50 g/l
- xylène..... 575 g/l

10 Selon une autre formule de concentré émulsionnable, on utilise :

Exemple CE 2

- matière active (composé n° 13)..... 400 g/l
- dodécylbenzene sulfonate alcalin..... 24 g/l
- 15 - nonylphénol oxyéthyle à 10 molécules
d'oxyde d'éthylène..... 16 g/l
- cyclohexanone..... 200 g/l
- solvant aromatique..... 1 l

20 A partir de ces concentrés, on peut obtenir par dilution avec de l'eau des émulsions de toute concentration désirée, qui conviennent particulièrement à l'application sur les feuilles.

25 Les suspensions concentrées, également applicables en pulvérisation, sont préparées de manière à obtenir un produit fluide stable ne se déposant pas et elles contiennent habituellement de 10 à 75 % de matière active, de 0,5 à 15 % d'agents tensioactifs, de 0,1 à 10 % d'agents thixotropes, de 0 à 10 % d'additifs appropriés, comme des anti-mousses, des inhibiteurs de corrosion, des

30 stabilisants, des agents de pénétration et des adhésifs et, comme support, de l'eau ou un liquide organique dans lequel la matière active est peu ou pas soluble : certaines matières solides organiques

ou des sels minéraux peuvent être dissous dans le support pour aider à empêcher la sédimentation ou comme antigels pour l'eau.

5 A titre d'exemple, voici la composition de plusieurs suspensions aqueuses concentrées selon l'invention :

Exemple SAC 1 :

On prépare une suspension aqueuse comprenant :

- | | | |
|----|--|----------------|
| | - matière active (composé n° 32)..... | 100 g/l |
| 10 | - agent mouillant (alkylphénol polyéthoxylé)..... | 5 g/l |
| | - agent dispersant (Naphtalène sulfonate de Na)..... | 10 g/l |
| | - antigel (Propylèneglycol)..... | 100 g/l |
| 15 | - épaississant (Polysaccharide)..... | 3 g/l |
| | - biocide (Formaldéhyde)..... | 1 g/l |
| | - eau..... | Q.S.P. 1 litre |

Exemple SAC 2 :

On prépare une suspension aqueuse comprenant :

- matière active (composé n° 7)..... 250 g/l
- agent mouillant (alcool synthétique
5 en C₁₃ polyéthoxyle)..... 10 g/l
- agent dispersant (lignosulfonate
de sodium)..... 15 g/l
- antigel (urée)..... 50 g/l
- épaississant (Polysaccharide)..... 2,5 g/l
- 10 - biocide (Formaldéhyde)..... 1 g/l
- eau.....Q.S.P.1 litre

Exemple SAC 3 :

On prépare une suspension aqueuse comprenant :

- matière active (composé n° 13)..... 500 g/l
- 15 - agent mouillant (alcool synthétique
en C₁₃ polyéthoxyle)..... 10 g/l
- agent dispersant (phosphate de polyaryl
phénol éthoxyle salifié)..... 50 g/l
- antigel (propylénéglycol)..... 100 g/l
- 20 - épaissement (polysaccharide)..... 1,6 g/l
- biocide (méthylhydroxy-4 benzoate
de sodium)..... 3,3 g/l
- eau.....Q.S.P.1 litre

- Comme formes de compositions solides, on peut
- 25 citer les poudres pour poudrage (à teneur en matières
actives pouvant aller jusqu'à 100 %) et les granulés,
notamment ceux obtenus par extrusion, par compactage,
par imprégnation d'un support granulé, par
granulation à partir d'une poudre (la teneur en
 - 30 composé de formule (I) dans ces granulés étant entre
0,5 et 80 % pour ces derniers cas).

Les poudres mouillables (ou poudres à pulvériser) sont habituellement préparées de manière qu'elles contiennent 10 à 95 % de matière active, et elles contiennent habituellement, en plus du support solide, de 0 à 5 % d'un agent mouillant, de 3 à 10 % d'un agent dispersant, et, quand c'est nécessaire, de 0 à 10 % d'un ou plusieurs stabilisants et/ou autres additifs, comme des agents de pénétration, des adhésifs, ou des agents antimottants, colorants, etc...

A titre d'exemple, voici la composition de plusieurs poudres mouillables.

Exemple PM1 :

- matière active (composé n° 32).....10 %
- alcool synthétique oxo de type ramifié,
en C₁₃ éthoxyle par 8 à 10 oxyde d'éthylène
(agent mouillant)..... 0,75 %
- lignosulfonate de calcium neutre (agent
dispersant).....12 %
- carbonate de calcium (charge inerte)qsp 100 %

Exemple PM 2 :

- matière active (composé n° 7 selon l'invention) 50 %
- alcool gras ethoxyle (agent mouillant)..... 2,5 %
- styrilphenol ethoxyle (agent dispersant)..... 5 %
- craie (support inerte)..... 42,5 %

Exemple PM 3 : contenant les mêmes ingrédients que dans l'exemple précédent, dans les proportions ci-après :

- matière active (composé n° 13)..... 75 %
- agent mouillant..... 1,5 %
- agent dispersant..... 8 %
- carbonat de calcium (charge inerte).... qsp 100 %

Exemple PM4 :

- matière active (composé n° 32)..... 90 %
- alcool gras ethoxyl (agent mouillant)..... 4 %
- styrylphenol ethoxyle (agent dispersant)..... 6 %

5

Pour obtenir ces poudres à pulvériser ou poudres mouillables, on mélange intimement la matière active dans des mélangeurs appropriés avec les substances additionnelles et on broie avec des moulins ou autres
10 broyeurs appropriés. On obtient par là des poudres à pulvériser dont la mouillabilité et la mise en suspension sont avantageuses ; on peut les mettre en suspension avec de l'eau à toute concentration désirée et cette suspension est utilisable très
15 avantageusement en particulier pour l'application sur les feuilles des végétaux.

Les composés de formule (I) peuvent encore être utilisés sous forme de poudres pour poudrage ; on peut aussi utiliser une composition comprenant 50 g
20 de matière active et 950 g de talc ; on peut aussi utiliser une composition comprenant 20 g de matière active, 10 g de silice finement divisée et 970 g de talc ; on mélange et broie ces constituants et on applique le mélange par poudrage.

25 Les granulés pour poudrage ont des dimensions comprises entre 0,1 et 2 mm et peuvent être fabriqués par agglomération ou imprégnation. En général, les granulés contiennent 0,5 à 25 % de matière active et 0 à 10 % d'additifs comme des stabilisants, des
30 agents de modification à libération lente, des liants et des solvants.

Voici deux exemples de composition de granulé :

Exemple G 1 et G 2 :

	- matière active (composé n° 7).....	50 g	200 g
	- propylène glycol.....	50 g	50 g
	- ether de cetyl et de polyglycol..	2,5 g	2,5 g
5	- polyéthylène glycol.....	35 g	35 g
	- kaolin (granulométrie : 0,3 à 0,8 mm). 910 g		760 g

Les composés selon l'invention peuvent être
avantageusement formulés sous la forme de granulés
dispersibles dans l'eau également compris dans le
cadre de l'invention.

Ces granulés dispersibles, de densité apparente
généralement comprise entre environ 0,3 et 0,6 ont
une dimension de particules généralement comprise
entre environ 150 et 2000, et de préférence entre 300
et 1500, microns.

La teneur en matière active de ces granulés est
généralement comprise entre environ 1 % et 90 % et de
préférence entre 25 % et 90 %.

Le reste du granulé est essentiellement composé
d'une charge solide et éventuellement d'adjuvants
tensio-actifs conférant au granulé des propriétés de
dispersibilité dans l'eau. Ces granulés peuvent être
essentiellement de deux types distincts selon que la
charge est hydrosoluble, elle peut être minérale et
de préférence organique. On a obtenu d'excellents
résultats avec l'urée. Dans le cas d'une charge
insoluble, celle-ci est de préférence minérale, comme
par exemple le kaolin ou la bentonite. Elle est alors
accompagnée d'agents tensio-actifs (à raison de 2 à
20 % en poids du granulé), adjuvants tensio-actifs
dont plus de la moitié est constituée par au moins un
agent dispersant, essentiellement anionique, tel
qu'un poly(naphtalène sulfonate alcalin ou alcalino-
terreux) ou un lignosulfonate alcalin ou alcalino-

terreux, le reste étant constitué par des mouillants non ioniques ou anioniques tel qu'un alcoyl-naphtalène sulfonate alcalin ou alcalino-terreux.

Par ailleurs, bien que cela ne soit pas indispensable, on peut ajouter d'autres adjuvants tels que des agents anti-mousse.

Le granulé selon l'invention peut être préparé par mélange des ingrédients nécessaires puis granulation selon plusieurs techniques en soi connues (drageoir, lit fluide, atomiseur, extrusion, etc.,). On termine généralement par un concassage suivi d'un tamisage à la dimension de particule choisie dans les limites mentionnées ci-dessus.

De préférence, il, est obtenu par extrusion. En opérant comme indiqué dans les exemples ci-après, on a préparé les compositions suivantes de granules dispersibles.

Exemple GD1 :

Dans un mélangeur, on mélange 90 % en poids de matière active (composé n° 7) et 10 % d'urée en perles. Le mélange est ensuite broyé dans un broyeur à broches. On obtient une poudre humide est extrudée dans une extrudeuse à rouleau perforé. On obtient un granule qui est séché, puis concassé et tamisé, de façon à ne garder respectivement que les granules d'une dimension comprise entre 150 et 2000 microns.

Exemple GD2 :

Dans un mélangeur, on mélange les constituants suivants :

- matière active (composé n° 13).....	75 %
- agent mouillant (alkylnaphtalène sulfonate de sodium).....	2 %

- agent dispersant (polynaphtalène sulfonate de sodium)..... 8 %
- charge inerte insoluble dans l'eau (kaolin)... 15 %

5 Exemple GD3 :

- matière active (composé n° 32)..... 20 %
- alkylnaphtalène sulfonate de sodium..... 2 %
- méthylène bis naphtalène sulfonate de sodium 8 %
- kaolin..... 70 %

10 Ce mélange est granulé en lit fluide, en présence d'eau, puis séché, concassé et tamisé de manière à obtenir des granules de dimension comprise entre 0,16 et 0,40 mm.

15 Ces granulés peuvent être utilisés seuls, en solution ou dispersion dans de l'eau de manière à obtenir la dose cherchée. Ils peuvent aussi être utilisés pour préparer des associations avec d'autres matières actives, notamment fongicides, ces dernières étant sous la forme de poudres mouillables, ou de

20 granulés ou suspensions aqueuses.

Les composés selon l'invention peuvent être encore formulés sous forme de solutions organiques encapsulables, notamment par polymérisation interfaciale, dans des capsules à paroi polymériques, par exemple à base de polyamides de polyurées ou de

25 polyamide urées. Ces capsules se trouvent à l'état de dispersion aqueuse concentrée que l'on peut diluer au moment de l'emploi pour obtenir une bouillie de pulvérisation.

30 Comme cela a déjà été dit, les dispersions et émulsions aqueuses, par exemple des compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable ou un concentré émulsionnable selon l'invention, sont comprises dans le cadre général des

compositions utilisables dans la présente invention. Les émulsions peuvent être du type eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau et ils peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une "mayonnaise".

5 L'invention concerne de plus un procédé de traitement des végétaux contre les maladies causées par les champignons phytopathogènes notamment ceux de la famille des oomycètes du type Phytophthora sp par exemple Phytophthora infestans (mildiou de la pomme
10 de terre ou de la tomate), Phytophthora Cytrophthora, Phytophthora capsici, Phytophthora cactorum, Phytophthora palmivora, Phytophthora cinnamoni, Phytophthora megasperma, Phytophthora parasitica, Peronospora sp (notamment mildiou du tabac),
15 Plasmopara sp notamment plasmopara viticola (mildiou de la vigne) et plasmopara halstedei (mildiou du tournesol), Pseudoperonospora sp (notamment mildiou des cucurbitacees et du houblon), Bremia lactucae (Bremia de la laitue), ainsi que les champignons du
20 sol.

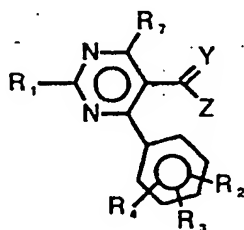
Ce procédé est caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur ces végétaux une quantité efficace d'une composition contenant comme matière active un composé selon la formule (I). Par "quantité efficace"
25 on entend une quantité suffisante pour permettre le contrôle et la destruction des champignons présents sur ces végétaux. les doses d'utilisation peuvent toutefois varier dans de larges limites selon le champignon à combattre, le type de culture, les
30 conditions climatiques, et selon le composé utilisé.

En pratique des doses allant de 1 g/hl à 500 g/hl correspondant sensiblement à des doses de matière active par hectare de 10 g/ha à 5000 g/ha environ donnant généralement de bons résultats.

- Comme exemples de procédés de traitement utilisables, on peut citer la pulvérisation foliaire ou au sol, le poudrage, le trempage, l'incorporation au sol de granulés, de poudres ou de bouillies,
- 5 l'arrosage, l'injection dans les arbres, le badigeonnage et le traitement des semences.

REVENDICATIONS

1) Dérivés de formule :



- R₁ est

- un groupe alcoyle, halogéno alcoyle, alcoxy ou
alcoylthio chacun contenant de 1 à 8 atomes de
carbone,

- un groupe phényle, phénoxy, benzyle, benzyloxy,
benzyl thio, chacun pouvant porter sur le noyau 1
à 5 substituants choisis dans le groupe
comprenant un atome d'halogène un groupe nitro,
amino, cyano, un radical alcoyle ou alcoxy chacun
de 1 à 3 atomes de carbone et pouvant être
halogéné, un radical amido monosubstitué par un
alcoyle de 1 à 3 atomes de carbone,

- un reste hétérocyclique, saturé ou non,
contenant de 4 à 7 atomes de carbone , dont 1 à 3
peuvent être des atomes d'oxygène, de soufre ou
d'azote, ce reste pouvant porter au moins un
substituant choisi dans le groupe comprenant un
atome d'halogène, un groupe oxo, un radical
alcoyle ou alcoxy chacun de 1 à 4 atomes de
carbone,

- un groupe alcoyle (de 1 à 4 atomes de carbone)
ou benzyl-sulfoxyde ou sulfone,
- 5 - ou un groupe NR_5R_6 , dans lequel R_5 et R_6
identiques ou différents sont un atome
d'hydrogène, un alcoyle ou alcoxy alcoyle-chacun
de 1 à 4 atomes de carbone, ou un phényle ou
benzyle chacun pouvant porter sur le noyau 1 à 5
substituants choisis dans le groupe comprenant un
10 atome d'halogène un groupe nitro, amino, cyano,
un radical alcoyle ou alcoxy chacun de 1 à 3
atomes de carbone et pouvant être halogéné, un
radical amido monosubstitué par un alcoyle de 1 à
3 atomes de carbone,
- 15 ou encore pouvant former, avec l'atome d'azote
qui les porte, un reste hétérocyclique, saturé ou
non, contenant de 4 à 7 atomes de carbone, dont
1 à 3 peuvent être des atomes d'oxygène, de
20 soufre ou d'azote, ce reste pouvant porter au
moins un substituant choisi dans le groupe
comprenant un atome d'halogène, un groupe oxo, un
radical alcoyle ou alcoxy chacun de 1 à 4 atomes
de carbone,
- 25 - R_2 , R_3 , R_4 identiques ou différents sont un
atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe nitro,
amino éventuellement substitué par au moins un
alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, cyano,
30 hydroxy, un radical alcoyle ou alcoxy ou
alcoylthio de 1 à 4 atomes de carbone,
éventuellement halogéné ou hydroxylé, un groupe
phényle, phénoxy ou phénylthio ou benzyle chacun
étant éventuellement substitué sur le noyau

- phényle par au moins un atome d'halogène et/ou un radical alcoyl ou alcoxy de 1 à 6 atomes de carbone, ou un groupe acylamido dont la partie alcoyle contient de 1 à 4 atomes de carbone et
5 peut être substitué par au moins un atome d'halogène, ou un groupe benzoylamido dont le noyau phényle peut être substitué par au moins un atome d'halogène et/ou un radical alcoyle, alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe
10 sulfamoylamino éventuellement substitué par au moins un radical alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone.
- R₇ est un atome d'hydrogène ou d'halogène, un
15 groupe alcoxy, alcoyl de 1 à 3 atomes de carbone, alcoylthio.
- Y représente un atome d'oxygène ou de soufre
- Z est
- 20 * un groupe OW dans lequel W est un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle ou alcoxy chacun de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène et/ou un groupe hydroxy, ou
- 25 * un groupe NR₅R₆, dans lequel R₅ et R₆ identiques ou différents sont un atome d'hydrogène, un alcoyle ou alcoxy alcoyle chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un
- 30 phényle ou benzyle chacun pouvant porter sur le noyau 1 à 5 substituants choisis dans le groupe comprenant un atome d'halogène un groupe nitro, amino, cyano, un radical alcoyle ou alcoxy chacun de 1 à 3 atomes de

5

10

carbone et pouvant être halogéné, un radical amido monosubstitué par un alcoyle de 1 à 3 atomes de carbone, ou encore pouvant former, avec l'atome d'azote qui les porte, un reste hétérocyclique, saturé ou non, contenant de 4 à 7 atomes de carbone, dont 1 à 3 peuvent être des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, ce reste pouvant porter au moins un substituant choisi dans le groupe comprenant un atome d'halogène, un groupe oxo, un radical alcoyle ou alcoxy chacun de 1 à 4 atomes de carbone.

15

2) Dérivés selon la revendication 1, dans la formule I desquels Y est un atome d'oxygène

20

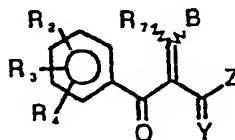
3) Dérivés selon la revendication 1, dans la formule I desquels W est un atome d'hydrogène ou un alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone.

25

4) Dérivés selon la revendication 1, dans la formule I desquels W est un groupe NR_5R_6 dans lequel R_5 et R_6 , identiques ou différents, peuvent être chacun un atome d'hydrogène, un alcoyle ou alcoxy alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone ou forment, avec l'atome d'azote qui les portent, un groupe morpholino.

5) Dérivés de formule II

30



dans laquelle

- R₂, R₃, R₄ identiques ou différents sont un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe nitro, amino éventuellement substitué par au moins un alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, cyano, hydroxy, un radical alcoyle ou alcoxy ou alcoylthio de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement halogéné ou hydroxylé, un groupe phényle, phénoxy ou phénylthio ou benzyle chacun étant éventuellement substitué sur le noyau phényle par au moins un atome d'halogène et/ou un radical alcoyl ou alcoxy de 1 à 6 atomes de carbone, ou un groupe acylamido dont la partie contient de 1 à 4 atomes de carbone et peut être substitué par au moins un atome d'halogène, ou un groupe benzoylamido dont le noyau phényle peut être substitué par au moins un atome d'halogène et/ou un radical alcoyle, alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe sulfamoylamino éventuellement substitué par au moins un radical alkyle de 1 à 4 atomes de carbone.

20

-R₇ est un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alcoxy, alcoyl de 1 à 3 atomes de carbone, alcoylthio.

25

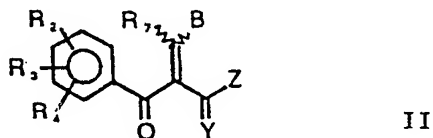
- Y représente un atome d'oxygène ou de soufre,
- Z représente un groupe OW dans lequel W est un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle ou alcoxy, chacun de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène et/ou un groupe hydroxy, ou un groupe NR₅R₆, dans lequel R₅ et R₆ identiques ou différents sont un atome d'hydrogène, un alcoyle ou alcoxy alcoyle chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un phényle ou benzyle chacun pouvant porter sur le noyau 1 à

30

5 substituants choisis dans le groupe comprenant un atome d'halogène un groupe nitro, amino, cyano, un radical alcoyle ou alcoxy chacun de 1 à 3 atomes de carbone et pouvant être halogéné, un radical amido monosubstitué par un alcoyle de 1 à 3 atomes de carbone, ou encore pouvant former, avec l'atome d'azote qui les porte, un reste hétérocyclique, saturé ou non, contenant de 4 à 7 atomes de carbone, dont 1 à 3 peuvent être des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, ce reste pouvant porter au moins un substituant choisi dans le groupe comprenant un atome d'halogène, un groupe oxo, un radical alcoyle ou alcoxy chacun de 1 à 4 atomes de carbone,

- B est un groupe dialcoylamino ou alcoxy, chaque partie alcoyle contenant 1 à 4 atomes de carbone

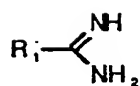
6) Procédé de préparation de dérivés de formule I, selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir une énone de formule II :



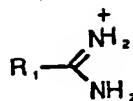
25

dans laquelle R₂, R₃, R₄, R₇, Y et Z ont la même signification que précédemment et B est un groupe dialcoylamino ou alcoxy, chaque partie alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, avec une amidine de formule III ou un de ses sels de formule III' :

30



III

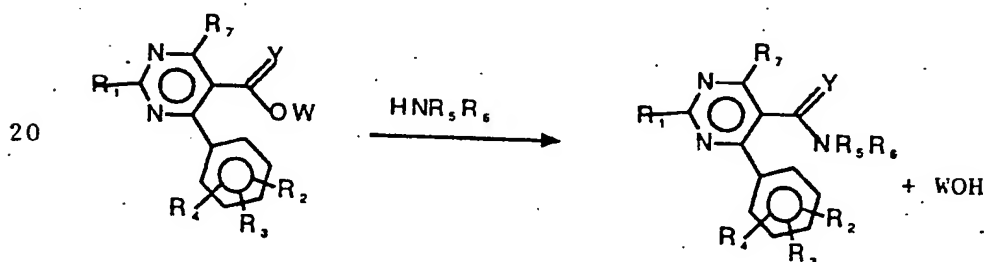


A

IV'

5 dans laquelle R_1 a la même signification que
précédemment, en présence d'un solvant en milieu
basique.

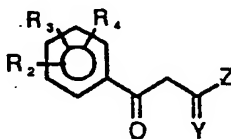
7) Procédé de préparation de dérivés de formule I',
10 c'est à dire de dérivés de formule I, dans laquelle Z
est un groupe NR_5R_6 tel que défini ci-dessus,
caractérisé en ce qu'on fait réagir un dérivé
de formule I'', c'est à dire de dérivés de formule I,
dans laquelle Z est un groupe OW tel que défini ci-
15 dessus avec une amine de formule HNR_5R_6 selon le
schéma :



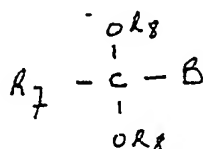
8) Procédé de préparation de dérivés de formule I'a
c'est à dire de dérivés de formule I, dans laquelle Z
est un groupe OW dans lequel W n'est pas un atome
d'hydrogène par réaction de dérivé de formule I'6,
30 c'est à dire de dérivé de formule I'a avec un agent
activateur de la fonction acide avant le traitement
par l'amine HNR_5R_6 selon le procédé de la
revendication 7

9) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent activateur de la fonction acide est choisi dans le groupe comprenant le dicyclohexylcarbodiimide, le diimidazole carbonyle, le chloroformiate d'éthyle, l'anhydride trifluoracétique et le chlorure de thionyle.

10) Procédé de préparation de dérivés de formule II selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on fait réagir un dérivé de formule :



dans laquelle R₂, R₃, R₄, Y et Z ont les mêmes significations que précédemment, avec un dérivé de formule



dans laquelle R₇, R₈ et B ont les mêmes significations que ci-dessus et R₈ est un radical alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone.

11) Procédé de préparation d'un dérivé de formule I. Selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir un dérivé de formule VII, c'est à dire un dérivé de formule I selon la revendication 1 dans laquelle R₁ est un groupe R₉A dans lequel A est un groupe sulfonyle et R₉ est un alcoyle de 1

5 à 4 atomes de carbone ou un groupe benzyle, avec
un dérivé E-H dans lequel E est un groupe $R_{10}-Y$ ou
 HNR_5R_6 dans lequel Y, R_1 , R_5 et R_6 ont les
significations indiquées ci-dessus, en milieu
solvant et alcalin.

10 12) Procédé de préparation d'un dérivé de formule I
selon la revendication 1, dans laquelle R_1 est un
groupe R_9A dans lequel A est un groupe sulfonyle
et R_9 est un alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone ou
un groupe benzyle selon la revendication 1
caractérisé en ce qu'on fait réagir un dérivé de
formule I selon la revendication 1, dans laquelle
15 R_1 est un groupe R_9A dans laquelle R_9 est un
alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe
benzyle et A est un atome de soufre, avec un agent
oxydant.

20 13) Composition fongicide caractérisée en ce qu'elle
contient comme matière active au moins un composé
de formule I selon l'une des revendication 1 à 4.

25 14) Procédé de lutte contre les maladies fongiques
des plantes caractérisé en ce qu'on applique au
lieu de culture de ces dernières au moins un
dérivé selon l'une des revendications 1 à 4.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)